

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-069904  
(43)Date of publication of application : 08.03.1990

(51)Int.Cl.

H01F 1/06  
B22F 1/02  
G11B 5/712

(21)Application number : 63-221953  
(22)Date of filing : 05.09.1988

(71)Applicant : MITSUBISHI PETROCHEM CO LTD  
(72)Inventor : KAGEYAMA YOSHITERU  
SAWADA YOSHIKI  
TERAMOTO TADASHI

(54) MANUFACTURE OF MODIFIED MAGNETIC METAL POWDER

(57)Abstract:

PURPOSE: To rustproof-treating magnetic metal powder providing graphite coating on the powder surfaces, by bringing the metal powder into contact with hydrocarbon gas or water gas and making them react.  
CONSTITUTION: Powder of Fe, Co, Ni, or alloys of these with a particle diameter of 0.5 $\mu$  or smaller is used. When a mixed gas of Co and H<sub>2</sub> is used, graphite coating effective for preventing the oxidation is formed on the surfaces of the metal powder by bringing the powder into contact under 150-400°C. Or, using methane or ethane, etc., the metal powder is brought into contact under 300-500°C in an H<sub>2</sub> current. It is appropriate that the amount of graphite effective for preventing the oxidation should be in the range of 0.5-15wt.% to the metal powder. The magnetic metal films obtained by this method have merits that the lowering of the saturation magnetization  $\sigma_S$  is very little and the durability for preventing the oxidation is sufficient owing to the fine graphite coating.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]  
[Date of sending the examiner's decision of rejection]  
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]  
[Date of final disposal for application]  
[Patent number]  
[Date of registration]  
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]  
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]  
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平2-69904

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)3月8日

H 01 F 1/06  
B 22 F 1/02  
G 11 B 5/712

E 7511-4K  
7350-5D  
7354-5E

H 01 F 1/06

K

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全3頁)

⑮ 発明の名称 改質磁性金属粉末の製造法

⑯ 特 願 昭63-221953

⑰ 出 願 昭63(1988)9月5日

⑱ 発 明 者 景 山 芳 輝 三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化株式会社新素材研究所内

⑲ 発 明 者 沢 田 善 秋 三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化株式会社新素材研究所内

⑳ 発 明 者 寺 本 正 三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化株式会社新素材研究所内

㉑ 出 願 人 三菱油化株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

㉒ 代 理 人 弁理士 佐藤 一雄 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

改質磁性金属粉末の製造法

2. 特許請求の範囲

磁性金属粉末に炭化水素ガスまたは水性ガスを接触させて反応させて、該磁性金属粉末の表面に黒鉛被膜を形成させることを特徴とする、改質磁性金属粉末の製造法。

3. 発明の詳細な説明

〔発明の背景〕

(産業上の利用分野)

本発明は、主に磁気記録用途に好適な耐久性および分散性に優れた改質磁性金属粉末の製造法に関する。

(従来の技術)

近年、磁気記録の高密度化の要求に伴い、記録

媒体として従来用いられていた $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Co被覆 $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>などの酸化鉄に代り、高保磁力と高残留磁化を有する鉄または鉄を主体とする合金の磁性金属粉末が、実用化されている。

この磁性金属粉末は、表面の活性が高いため、空气中で激しく酸化されて磁気特性が急激に劣化する性質を有するため、そのまま磁性塗料の原料として使用することはできない。そこで、磁性金属粉末の急激な酸化を防止することを目的とした防錆処理手段が従来からいくつか提案されている。このうち、通常用いられている方法は、金属粉末の表面を徐々に酸化させて、酸化膜で覆うことにより、金属粉末内部の急激な酸化を防止する方法(徐酸化法)であり、例えば、金属粉末を有機溶剤中に懸濁させ、50～90℃に加温した状態で溶液中に酸素を含むガスを吹き込み、これを金属粉末の表面に溶液中で接触させて酸化膜を形成させる方法が知られている。

しかし、上記の処理方法は、酸化処理によって磁性金属粉末の一部が非磁性の酸化物に変わるた

め、個々の磁性金属粉末の磁性特性が酸化処理前に比べて劣化するという欠点があった。具体的には、例えば、形成させた鉄粉を、上記従来の方法によって防錆処理すると、飽和磁化 $\sigma_s$ は20～50%低下してしまう。

また、他の防錆処理方法として、有機または無機物の表面処理が行なわれている。しかし、有機物処理は初期の一定期間の耐蝕性を増すことは出来ても、長期の使用では有機物は耐久性がない為有効でなく、最適なものは見つかっていない。また、 $\text{SiO}_2$ や $\text{Al}_2\text{O}_3$ を主体とする無機の酸化物の被覆法も実用化されているが、表面での吸着が不均一になるためこれらは分散性向上には有効であっても防錆処理としては殆んど役に立つことはなかった。

#### 〔発明の概要〕

##### （要 旨）

本発明は、上記従来技術の問題点を解決するためになされたもので、その目的は、磁性金属粉末の表面に酸化膜を形成させずに飽和磁化 $\sigma_s$ の低

下を防ぐことができる防錆方法を提供することにある。

すなわち、本発明による改質磁性金属粉末の製造法は、磁性金属粉末に炭化水素ガスまたは水性ガスを接触させて反応させることによって、該磁性金属粉末の表面に黒鉛被膜を形成させること、を特徴とするものである。

##### （効 果）

本発明は磁性金属粉末表面の触媒作用を巧みに利用したものであって、炭化水素または水性ガスを原金属粉末表面に接触させてこれを分解させて該金属粉末の表面に緻密な黒鉛膜を形成させる。この黒鉛被膜により徐酸化法の欠点である飽和磁化 $\sigma_s$ の大幅な低下が抑制され、かつ酸化防止性能が付与された改質磁性金属粉末が得られる。

##### 〔発明の具体的説明〕

##### 原磁性金属粉末

本発明で使用される磁性金属粉末としては、金属酸化物粉末を還元して得られる金属粉末、不活性ガス中で金属を蒸発させて得られる金属粉末、

— 3 —

金属カルボニルを熱分解して得られる金属粉末、その他がある。これら磁性金属粉末は、Fe、Co、Ni等の遷移金属またはこれらの合金であり、粒子径としては1ミクロン以下、好ましくは0.5ミクロン以下、のものが適当である。

##### 黒鉛被覆

本発明の金属粉末への黒鉛被膜形成の反応条件は、水性ガス（すなわち一酸化炭素と水素の混合ガス）使用の場合には、これを反応温度100～600℃、好ましくは150～400℃、の範囲で金属粉末に接触させ、金属粉末の触媒作用によって $\text{CO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}$ （黒鉛）+  $\text{H}_2\text{O}$ の反応で表面に酸化防止に有効な黒鉛被膜を形成させる。また、炭化水素ガスを使用する場合には、メタン、エタン、ベンゼン、トルエン等の処理温度で気体となりうる炭化水素をガスとして、例えば、水素気流中で、反応温度300～600℃、好ましくは300～500℃、の範囲で原磁性金属粉末と接触させる。

上記いずれの反応においても反応温度が600

— 4 —

℃超過では黒鉛の形成反応の他に金属粉間の焼結が起こって磁気特性が低下する傾向があるので好ましくない。

金属粉末に対して酸化防止に有効な黒鉛被覆量は、金属粉末に対して0.2～20重量%の範囲、好ましくは0.5～15重量%の範囲、が適当である。

##### 改質磁性金属粉末

上記方法で得られる改質磁性金属粉末は、金属粉末表面の触媒作用により形成されて緻密な黒鉛被膜により、飽和磁化 $\sigma_s$ の低下が微少であって、実用的に十分な酸化防止の耐久性を有する。また、この改質金属粉末は、改質していない金属粉末に比較して、磁気テープ等に使用された場合に要求される実用特性である耐摩耗性、導電性、分散性も向上する。

また、この改質磁性金属粉末は、高密度磁気記録、電子写真用トナー、磁性流体等に好適に使用される。

— 5 —

— 6 —

実施例 1

鉄を主成分とする酸化物を水素還元して得られる磁性金属粉末（長軸の平均長さ  $0.2 \mu\text{m}$ 、軸比  $8/1$ 、比表面積  $40 \text{ m}^2/\text{g}$ ） $100 \text{ g}$ に、 $\text{CO}/\text{H}_2 = 1$ （モル比）の水性ガスを  $200^\circ\text{C}$ 、 $0.1 \text{ ml}/\text{Hr}$ 、 $40$  秒間の条件で接触させて反応させた。

得られた改質磁性金属粉末を空気中に取り出し、振動試料型磁化測定器を用い、この粉末の飽和磁化  $\sigma_s$ （初期値）を測定した。その後、この改質磁性金属粉末を  $60^\circ\text{C}$ 、湿度  $90\% \text{ RH}$  の雰囲気中に放置し、3日後、1週間後、2週間後の飽和磁化  $\sigma_s$  をそれぞれ測定し、その値を表 1 に示した。また、得られた改質粉末は、 $8.1$  重量%の炭素を含有し、この炭素は X 線回折図より  $d_{002} = 3.4 \text{ \AA}$  の黒鉛構造であった。

実施例 2

$\text{Fe}(\text{CO})_5$  を気相熱分解して得られる磁性金属粉末（平均粒子径  $0.1 \mu\text{m}$ 、比表面積  $21$

$\text{m}^2/\text{g}$ ） $50 \text{ g}$  に  $\text{CO}/\text{H}_2 = 1$ （モル比）の水性ガスを  $180^\circ\text{C}$ 、 $0.1 \text{ ml}/\text{Hr}$ 、 $20$  秒間の条件で接触させて反応させた。

この改質粉末の炭素含有量は  $6.3$  重量%であり、この炭素は X 線回折図より  $d_{002} = 3.4 \text{ \AA}$  の黒鉛構造であった。

得られた改質磁性金属粉末について、実施例 1 と同様の試験を行ない、その結果を第 1 表に示した。

比較例 1

実施例 1 で使用の水素還元して得られる磁性金属粉末  $100 \text{ g}$  をトルエン中に懸濁させ、 $80^\circ\text{C}$  に加温した後、 $300 \text{ ppm}$  の酸素を含む窒素ガスを  $0.5 \text{ ml}/\text{Hr}$ 、5 時間の条件で吹き込んで、徐酸化処理を行なった。

得られた処理磁性金属粉末を過洗い乾燥した後、実施例 1 と同様の試験を行ない、その結果を第 1 表に示した。

— 7 —

第 1 表

	飽和磁化 $\sigma_s$ (emu/g)		
	初 期	1 週間後	2 週間後
実施例 1	175	168	163
" 2	182	173	170
比較例 1	143	125	122

上表から明らかなように、本発明の黒鉛被覆処理方法を施した各実施例の改質磁性金属粉末の飽和磁化  $\sigma_s$  は、従来の防錆処理方法である徐酸化法で得られた比較例の処理磁性金属粉末に比べて、飽和磁化  $\sigma_s$  の低下が抑制され、かつ実用的な酸化防止性能が付与されている。

出願人代理人 佐 藤 一 雄

— 8 —

— 9 —